Über tertiäre Basen aus Piperitonoxyd

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

MARTIN REFARDT

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0026

Über tertiäre Basen aus Piperitonoxyd

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

MARTIN REFARDT

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 26. Februar 1942.

Prof. Dr. *A. Portmann*.
Dekan.

Herrn *Martin Refardt* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 26. Februar 1942 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 26. Februar 1942 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über tertiäre Basen aus Piperitonoxyd

kann eingesehen oder entliehen werden:

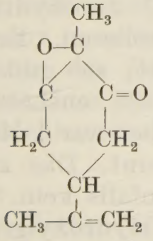
1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

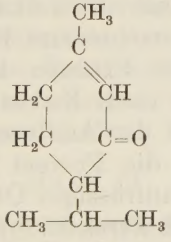
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

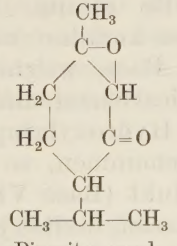
Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXV,
Fasciculus Quintus 1942.

Über tertiäre Basen aus Piperitonoxyd.

Die vorliegende Untersuchung bedeutet eine Fortsetzung der Arbeit von *H. Rupe* und *H. Gysin*[1]). Dort wurden durch Einwirkung von Dimethylamin auf Carvonoxyd tertiäre Basen und vor allem optisch aktive Betaine erhalten. Wir beabsichtigten nun, diese Untersuchungen auf weitere Körper auszudehnen und wählten dazu das Piperiton, da es verhältnismässig leicht zu beschaffen war. Anfänglich erhielten wir auch ein sehr reines optisch aktives Piperiton von einer Schweizer Firma[2]). Da diese später nicht mehr liefern konnte, mussten wir uns wegen des Krieges mit einem weniger reinen, nicht optisch aktiven Produkte begnügen und konnten die optischen Untersuchungen nicht genügend durchführen. Die Darstellung des Piperitonoxydes gelang uns nach der schönen Methode von *Weitz*[3]) und *Treibs*[4]), die jedoch noch ein unreines Präparat in Händen hatten. Wir konnten die Darstellung wesentlich verbessern und erhielten ein bedeutend reineres Präparat. Ob es allerdings ganz rein war, ist fraglich, da wir es nur durch Destillation reinigen konnten.


Carvonoxyd


Piperiton

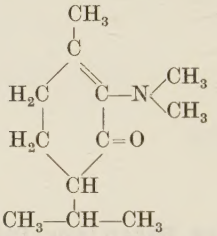

Piperitonoxyd

[1]) Helv. **21**, 1413 (1938).
[2]) Firma *Givaudan* in Genf.
[3]) B. **54**, 2336 (1921).
[4]) B. **65**, 1319 (1932); B. **66**, 1483 (1933).

Durch die Umsetzung von Piperitonoxyd mit Dimethylamin konnten wir drei Basen erhalten, deren Trennung durch charakteristische Salze gelang.

Base I.

1-Methyl-2-dimethylamino-4-isopropyl-1,2-cyclohexen-3-on,
2-Dimethylamino-1-menthen-3-on.

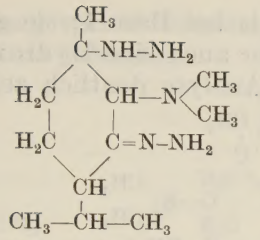


Diese erste Base gibt verschiedene Salze, von denen besonders das gut krystallisierende Perchlorat charakteristisch ist. Weiter gibt sie ein Semicarbazon, allerdings in schlechter Ausbeute. Nach der Methode von *Zerewitinoff* konnte kein Hydroxylwasserstoff nachgewiesen werden, so dass daraus hervorgeht, dass eine reine Ketoform vorliegen muss. Durch die Einwirkung von Hydrazin erhielten wir ein Di-hydrazinderivat III. Allerdings gelang es uns nicht, die Substanz ganz rein darzustellen. Die Analyse zeigte stets zuviel Kohlenstoff und Stickstoff; sie würde genau auf eine Formel mit 2 H-Atomen weniger stimmen. Doch ist ganz ausser Zweifel, dass 2 Mol Hydrazin in Reaktion traten. Dies kann jedoch nur stattfinden, wenn in α,β-Stellung zur CO-Gruppe eine Doppelbindung besteht. So ist durch dieses Di-hydrazinderivat die α,β-Stellung der Doppelbindung erwiesen.

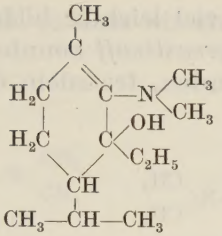
Es gelang uns auch die Anlagerung von Äthyl-magnesiumbromid und daraus die Darstellung eines tertiären Alkohols. Die Hydroxylgruppe konnte nach *Zerewitinoff* ermittelt werden. Der Körper besitzt keine Enoleigenschaften, so dass für ihn die Formel (IV) wahrscheinlich ist.

Es gelang, Base I mit Nickelkatalysator[1]) zu hydrieren. Dabei konnten wir zwei verschiedene Produkte isolieren. Erstens eine Base, welche in feinen Prismen krystallisiert; sie gibt kein Semicarbazon und reagiert nach *Zerewitinoff* positiv, enthält also eine Hydroxylgruppe. Nach der Analyse hat sie aber nur 1 Mol H_2 aufgenommen, so dass ihr die Formel (V) zukommt. Das zweite Produkt (Base VI), ein dünnflüssiges Öl, gibt ebenfalls kein Semicarbazon, besitzt jedoch nach *Zerewitinoff* auch eine Hydroxylgruppe. Da sie nach der Analyse 2 Mol H_2 aufgenommen hat, dürften bei ihr beide Doppelbindungen hydriert worden sein, VI.

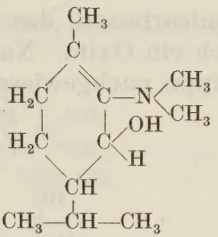
[1]) Gemeint ist unser Basler Katalysator.



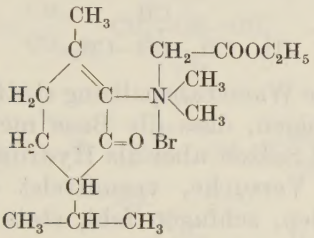
III Di-hyrazinderivat



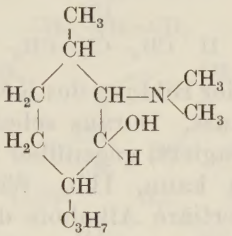
Base IV



Base V



Betainester-hydrobromid



VI

Wir liessen Bromessigester auf Base I einwirken, um den Betainester darzustellen. Es gelang uns jedoch anfänglich nicht, das gewünschte Produkt zu erhalten. Es erfolgte stets eine eigentümliche Abspaltung von Betainhydrobromid $(CH_3)_3$-NBr—$CH_2 \cdot COOH$ und eines zweiten, sauer reagierenden Körpers, eines HBr-Salzes, von sehr hohem Schmelzpunkt (310°), dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde. Daneben erhielten wir einen grossen Teil der Ausgangsbase zurück und auch eine beträchtliche Menge von Harzen und Schmieren. Später gelang uns die Darstellung durch einfaches Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Einstweilen fehlt uns noch jede Erklärung, weshalb die Reaktion plötzlich in diesem Sinne verlief, vielleicht hat die Einwirkung von Licht hier einen Einfluss gehabt. Immerhin ist zu sagen, dass die Ausbeute an Betainester stets sehr gering ist.

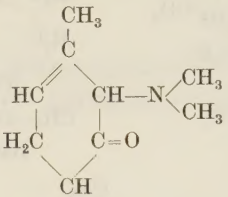
Leider war es uns auf keine Art möglich, daraus das freie Betain zu erhalten. Schon daraus, dass die Darstellung des oben beschriebenen Salzes anfänglich grosse Schwierigkeiten machte, dass es dann aber nur in geringer Ausbeute erhalten wurde, zeigt sich, dass die Struktur der Base für eine Betainbildung nicht günstig ist. Es scheinen hier Hinderungen aufzutreten, welche wahrscheinlich durch die Nachbarschaft der Doppelbindung bedingt sind.

Base II.

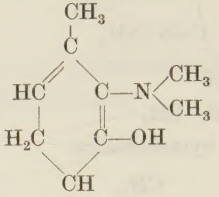
1-Methyl-2-dimethylamino-4-isopropyl-6,1-cyclohexen-3-on,
2-Dimethylamino-6,1-menthen-3-on.

Base II konnten wir ebenfalls durch ihre Salze charakterisieren, besonders durch ein schönes Hydrobromid. Weiter liefert sie ein

Semicarbazon, das sich viel leichter bildet als bei Base I; sie gibt auch ein Oxim. Nach *Zerewitinoff* konnte aber auch eine Hydroxylgruppe nachgewiesen werden, trotzdem die Analyse deutlich zeigt,



II $CH_3—CH—CH_3$



IIb $CH_3—CH—CH_3$

dass bei der Bildung des Körpers eine Wasserabspaltung stattgefunden haben muss. Daraus scheint zu folgen, dass die Base meistens als Keton reagiert, gegenüber *Grignard*-Salzen aber als Hydroxylderivat auftreten kann, IIb. Sämtliche Versuche, vermittelst *Grignard*-Salzen tertiäre Alkohole darzustellen, schlugen fehl, stets erhielten wir die Ausgangsbase zurück:

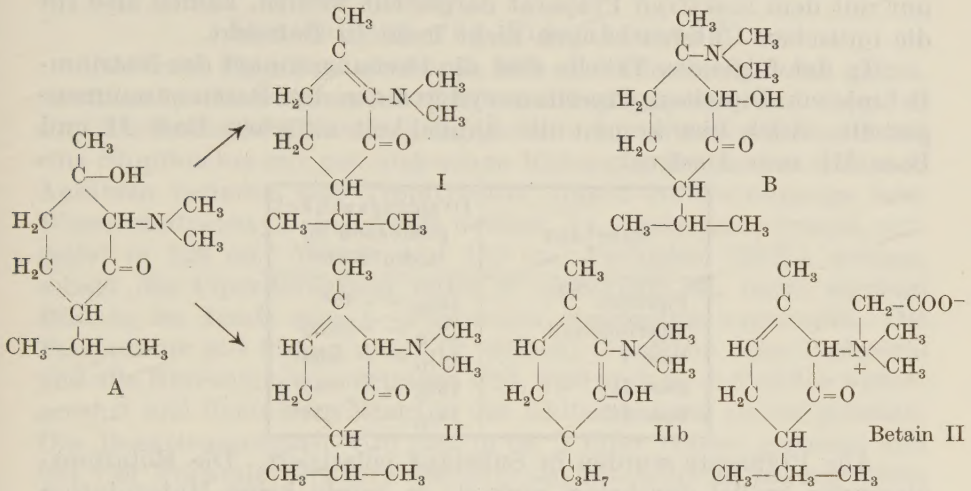
Für die schon erwähnte Abspaltung von Wasser bestehen die beiden folgenden Möglichkeiten.

Aus einer primär entstandenden Base von der Formel A kommen zwei Arten der Wasserabspaltung in Frage; sie führt zu Base I und Base II, während aus einer Base von der Formel B keine Wasserabspaltung zu erwarten ist. So kommt für Base II nur die ihr bereits zugeschriebene Formel II in Betracht. Es scheint, dass Base II unter Einfluss von *Grignard*-Salzen in die Enolform (IIb) übergehen kann.

Mit Nickelkatalysator gelang es, die Base zu hydrieren. Hier liegen die Verhältnisse jedoch nicht ganz klar. Bei einer grösseren Reihe von Hydrierungsversuchen, welche zum Teil in einem Apparate für Halbmikrohydrierungen ausgeführt wurde, unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren, wurden je nach Bedingung 1—1½ Mol Wasserstoff aufgenommen. Auf alle Fälle wurde die CO-Gruppe reduziert, da die Körper kein Semicarbazon mehr gaben. Aber es scheint, dass auch zum Teil die Doppelbindung in der 6,1-Stellung hydriert wurde. Die Analysen geben darüber nicht vollkommen Aufschluss. Wir erhielten eine feste Base, die wir für den Dihydro-Körper halten, und eine flüssige, in der möglicherweise die Doppelbindung in 6,1-Stellung hydriert worden ist. Beide Verbindungen haben ein aktives Wasserstoffatom (*Zerewitinoff*). Abschliessend kann gesagt werden, dass die Hydrierung der Base II bedeutend schwieriger verläuft als die der Base I.

Mit Bromessigester erhielten wir mit der Base II sehr leicht ein schön krystallisierendes Hydrobromid eines Betain-äthyl-esters. Die Darstellung erfolgte bedeutend leichter und rascher und auch in besserer Ausbeute als bei Base I. Die Umsetzung mit Silberhydroxyd

gelang verhältnismässig gut, so dass wir ein schönes, krystallisiertes Betain erhielten.



Base III.

Neben Base I und Base II entstand in sehr geringer Ausbeute noch eine dritte Base. Sie gibt ein schönes Hydrochlorid und auch ein Perchlorat. Die Analyse dieser Base zeigt deutlich, dass auch bei ihrer Bildung Wasser abgespalten wurde. Es gelang uns, ein Semicarbazon und ein Oxim darzustellen, ebenso war die Reaktion nach *Zerewitinoff* positiv. Es scheint sich also auch hier um eine Keto-Enol-Form zu handeln.

Durch Einwirkung von Bromessigester auf Base III erhielten wir ein Hydrobromid eines Betain-äthylesters, das verhältnismässig leicht entstand. Die Umsetzung mit Silberhydroxyd zum Betain gelang nicht, doch führte die Behandlung mit Thalliumcarbonat zum Ziel.

Wir konnten die Base auch mit Nickelkatalysator hydrieren; dabei nahm sie 1 Mol Wasserstoff auf.

Die Konstitution der Base ist unsicher, der Analyse nach ist sie isomer mit Base I und Base II; auch die Bruttoformeln der entsprechenden Salze und Derivate stimmen überein. In ihrem ganzen Verhalten ist die Base III viel ähnlicher der Base II als der Base I (Bildung von Semicarbazon und Oxim, *Zerewitinoff*-Reaktion, Betainbildung).

Optische Untersuchungen der Basen.

Wie schon erwähnt, war es durch die Kriegsereignisse sehr schwierig geworden, ein reines, optisch aktives Piperiton zu erhalten. Es gelang uns, eine kleine Menge optisch aktiver Base darzustellen und diese zu untersuchen, doch reichte die Menge des aktiven Piperi-

tons nicht mehr aus, um die Derivate der Basen oder die Betaine und Betainester darzustellen. Alle letztgenannten Körper konnten nur mit dem inaktiven Präparat dargestellt werden, kamen also für die optischen Untersuchungen nicht mehr in Betracht.

In der folgenden Tabelle sind die Drehungswinkel der Natrium-D-Linie von Piperiton, Piperitonoxyd und den drei Basen zusammengestellt. Auch hier kommt die Ähnlichkeit zwischen Base II und Base III zum Ausdruck.

Substanz	Drehungswinkel, gemessen im 1 dm-Rohr
Piperiton	$[\alpha]_D = -48^0$
Piperitonoxyd . .	$[\alpha]_D = +36{,}56^0$
Base I	$[\alpha]_D = -\ 5{,}63^0$
Base II	$[\alpha]_D = +\ 0{,}65^0$
Base III	$[\alpha]_D = +\ 1{,}53^0$

Alle Präparate wurden in Substanz polarisiert. Die Rotationsdispersion verlief durchwegs normal; es wurde keine Mutarotation beobachtet.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Verbesserung der Darstellung von Piperitonoxyd.

Nach den Angaben von *Treibs*[1]) soll man bei der Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffperoxyd auf Piperiton in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 30-proz. Kalilauge Piperitonoxyd von der Drehung $[\alpha]_D = 22^0$ erhalten. In verschiedenen Versuchen gelang es uns aber nie, ein Produkt zu erhalten, das eine höhere Drehung als $[\alpha]_D = 5^0$ zeigte. Wir begannen deshalb, die Zusätze von Wasserstoffperoxyd und Lauge systematisch zu ändern. Zum Teil verwendeten wir auch die Methoden, welche *Gysin*[2]) bei der Darstellung von Carvonoxyd benützte. Wir änderten auch das Lösungsmittel und verwendeten Isopropylalkohol. Es scheint, dass sich Methylalkohol leicht an Piperiton anlagert und so eine Oxydation verhindert. Mit Isopropylalkohol war dies viel weniger der Fall. Tatsächlich begann die Drehung des erhaltenen Piperitonoxydes sofort stark anzusteigen. Die folgende Tabelle zeigt die Mengenverhältnisse von Piperiton, Isopropylalkohol (bei Versuch 1 bis 3 Methylalkohol), Natronlauge, Wasserstoffperoxyd. Es wurden immer 25 cm³ Piperiton verwendet.

	Lösungsmittel cm³	NaOH g in cm³ H_2O	Perhydrol cm³	Drehung des Oxyds
1.	100 CH_3OH	9 30	25	$\alpha_D = 5^0$
2.	150 CH_3OH	5 20	21	$\alpha_D = 0{,}8^0$
3.	150 CH_3OH	3 20	21	$\alpha_D = 18{,}3^0$
4.	150 Isopropylalkohol	5 20	21	$\alpha_D = 10{,}4^0$
5.	150 Isopropylalkohol	3 20	21	$\alpha_D = 24{,}9^0$
6.	150 Isopropylalkohol	2 20	21	$\alpha_D = 35{,}8^0$
7.	150 Isopropylalkohol	1 20	21	$\alpha_D = 27{,}6^0$
8.	100 Isopropylalkohol	2 20	21	$\alpha_D = 36{,}3^0$

[1]) B. **65**, 1319 (1932); **66**, 615, 1483 (1933). [2]) Helv. **21**, 1416 (1938).

Diese Versuche zeigen deutlich, dass Isopropylalkohol als Lösungsmittel und eine geringere Natronlauge-Konzentration bessere Resultate liefern. So führten wir die Oxydation nach folgenden Angaben durch.

Darstellung von Piperitonoxyd.

150 cm³ Piperiton werden in 600 cm³ Isopropylalkohol gelöst, in einen 1,5 Liter fassenden Dreihalskolben gegossen und dieser in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt. Im mittleren Tubus steckt eine Stopfbüchse mit gut wirkendem Rührer, in den beiden seitlichen Ansätzen befinden sich Tropftrichter, durch die Natronlauge bzw. Wasserstoffperoxyd eingetropft werden. 12 g Natriumhydroxyd, aufgelöst in 120 cm³ Wasser und 120 cm³ Perhydrol (30%), werden, sobald die Piperitonlösung unter 0° abgekühlt ist, unter starkem Rühren im Laufe von 1—2 Stunden gleichzeitig zugetropft. Die Temperatur soll immer unter 0° bleiben. Nachdem alles Perhydrol und alle Natronlauge eingetragen sind, wird noch 6—8 Stunden weitergerührt und dann über Nacht in der Kältemischung stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird nun in ca. 2 Liter Wasser gegossen und mit viel Kochsalz versetzt. Die isopropylalkoholische Lösung bildet eine obere Schicht, welche zum grössten Teil abgetrennt werden kann. Der Rest wird dreimal kräftig ausgeäthert. Die isopropylalkoholische und die ätherische Lösung werden ca. 2 Stunden über Magnesiumsulfat am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Darauf wird vom Magnesiumsulfat abfiltriert und die Lösung von neuem mit Magnesiumsulfat versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Isopropylalkohol im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Das Oxyd kann im Vakuum rektifiziert werden. Bei 103—119° und 13 mm geht der Hauptteil über.

Versuche zur Reindarstellung von Piperitonoxyd.

Eine vollständige Trennung von Piperiton und Piperitonoxyd durch Destillation war nicht möglich, da die beiden Siedepunkte zu nahe beieinander liegen. (Piperiton 102—103° und 11 mm[1]), Piperitonoxyd 102—103° und 10,5 mm.)

Die Reindarstellung über ein Derivat gelang gleichfalls nicht. Es wurde die Herstellung eines Semicarbazons und eines Oxims versucht. Beides glückte, doch war es unmöglich, die Körper zu spalten und einheitliche Spaltprodukte zu bekommen.

Durch sorgfältige Destillation eines sehr hoch drehenden Produktes gelang es uns, ein zweifellos sehr reines Piperitonoxyd zu erhalten.

Polarisation in Substanz:

$$d_4^{20} = 0{,}9944 \quad \alpha_D^{20} = 18{,}18^\circ \quad (0{,}5 \text{ dm-Rohr}) \quad [\alpha]_D^{20} = 36{,}56^\circ$$

Treibs[2]) gibt für die Polarisation folgenden Wert an:

$$[\alpha]_D^{20} = 22^\circ \ (1 \text{ dm})$$

[1]) *Simonsen*, The Terpens I, 320. [2]) B. **66**, 615 (1933).

Von einer weiteren Reinigung des Piperitonoxyds (abgesehen von der Reinigung durch Destillation) wurde in den folgenden Versuchen Abstand genommen. Es zeigte sich nämlich, dass ein durch Piperiton verunreinigtes Produkt zur Darstellung der im Folgenden besprochenen Basen benützt werden kann. Alle Produkte, welche eine Drehung über $[\alpha]_D = 20^0$ hatten, konnten verwendet werden.

Es ergab sich nämlich, dass alle Synthesen von Piperitonoxyd, trotzdem sie genau gleich ausgeführt wurden, ein Oxyd von verschiedener Drehung gaben. Manchmal waren diese Unterschiede sehr gross (bis 10^0). Woran dies lag, konnte nicht ermittelt werden.

Derivate des Piperitonoxyds.

Semicarbazon.

2,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 5 g Natriumacetat wurden zusammen in Wasser gelöst. Darauf wurden 3,3 g Piperitonoxyd mit soviel Alkohol dazugegeben, dass eine homogene Mischung entstand. Über Nacht schied sich das Semicarbazon in weissen Krystallen aus. Statt wie berechnet 4,3 g entstanden nur 2,9 g Semicarbazon, da dem Piperitonoxyd noch unverändertes Piperiton beigemischt war. Das Produkt lässt sich aus Isopropylalkohol umkrystallisieren. Dabei lassen sich zwei verschiedene Semicarbazone abtrennen. Ähnliche Verhältnisse sind schon früher beobachtet worden[1]).

1. Semicarbazon:

In Isopropylalkohol verhältnismässig leicht löslich. Smp. 182—183°

1,900 mg Subst. gaben 0,331 cm³ N_2 (22°, 741 mm)

$C_{11}H_{19}O_2N_3$ (Mol.-Gew. = 225,13) Ber. N 19,72 Gef. N 19,50%

2. Semicarbazon:

In Isopropyl sehr schwer löslich. Smp. 197°

2,297 mg Subst. gaben 0,397 cm³ N_2 (21,5°, 740 mm)

$C_{11}H_{19}O_2N_3$ (Mol.-Gew. = 225,13) Ber. N 19,72 Gef. N 19,65%

Spaltung des Semicarbazons:

Mit Phtalsäure-anhydrid und Wasserdampf gelingt diese Spaltung, hingegen sind die Ausbeuten äusserst klein. Entweder wird der Hauptteil gar nicht zerlegt, oder es findet erst eine Spaltung statt und dann tritt Polymerisation ein. Ebensowenig gelingt eine Spaltung mit *d*-Weinsäure. Aus diesem Grunde wurde auf eine weitere Reinigung des Piperitonoxydes über das Semicarbazon verzichtet.

Oxim.

8,5 g Piperitonoxyd, 7 g Hydroxylaminhydrochlorid und 10 g Kaliumacetat werden zusammen in einer Glasstöpselflasche mit gleichen Mengen Wasser und Alkohol versetzt, bis sich alles löst. Darauf wird bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis sich kein Öl mehr abscheidet, dies dauert ca. 8 Stunden. Nun wird ausgeäthert und die Ätherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Produkt mit Petroläther versetzt, aus dem das Oxim in weissen Nadeln auskrystallisiert. Smp. 101°.

5,551 mg Subst. gaben 0,385 cm³ N_2 (22°, 742 mm)

$C_{10}H_{17}O_2N$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,83%

Einwirkung von Dimethylamin auf Piperitonoxyd.

Zur Gewinnung der Basen erwies sich folgende Methode als die günstigste:

In einem Stahlautoklaven von 1 Liter Inhalt erhitzt man 200 cm³ Piperitonoxyd und 420 cm³ 20-proz. alkoholische Dimethylaminlösung während 16 Stunden auf 100—110°. Nach dem Erkalten wird

[1]) *Wallach*, A. **336**, 36, 51 (1904); *Rupe. Dorschky*, B. **39**, 2112, 2372 (1906).

das Produkt mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und ausgeäthert. So werden das unveränderte Piperitonoxyd, neutrale oder saure Anteile und das noch vorhandene Piperiton entfernt.

Mit Natronlauge wird nun vorsichtig alkalisch gemacht und die entstandenen Basen werden unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Ausbeute an Rohbasen = 157,6 g oder 66,9 % der Theorie. Die Rohbasen stellen eine dunkelbraune, dickflüssige Masse dar. Versuche, diese unter 11 mm Druck zu destillieren, zeigten, dass eine viel zu hohe Temperatur angewendet werden müsste, und dass sich die Basen dabei stark zersetzten. Deshalb destillierten wir die Rohbasen immer im Hochvakuum unter 0,005—0,01 mm. Eine Trennung der Basen durch Destillation war unmöglich, da die Siedepunkte zu nahe beieinander liegen. Das Basengemisch geht leicht als bewegliche Flüssigkeit über; nur ein geringer Rest bleibt als Rückstand im Kolben zurück.

Trennung des Basen.

Die destillierten Basen werden unter Eiskühlung mit 60-proz. Perchlorsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Es krystallisieren 65 g Perchlorat der Base I aus = 36 % der Theorie. Das perchlorsaure Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Ätherrückstand wieder im Hochvakuum destilliert. Die frisch destillierte Base wird mit wässeriger Bromwasserstoffsäure $d = 1{,}95$ bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Dabei krystallisieren 70 g des bromwasserstoffsauren Salzes der Base II aus (31 % der Theorie). Das bromwasserstoffsaure Filtrat wird wieder alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Ätherrückstand von neuem im Hochvakuum destilliert. Abermals wird mit Perchlorsäure versetzt und wieder ein Teil der Base I als Perchlorat gewonnen (15 g = 8 %). Darauf wird wie oben beschrieben wieder ein Teil der Base II als bromwasserstoffsaures Salz entfernt (10 g = 4,5 %). Danach ist es nicht mehr möglich, durch Zusätze von Perchlorsäure bzw. Bromwasserstoffsäure Base I oder Base II zu fassen, da die angereicherte Base III eine Krystallisation der Salze verhindert. Das Basengemisch wird deshalb mit absolutem Äther versetzt und mit Eis gut gekühlt. Nun wird vorsichtig mit salzsaurem Äther versetzt und das salzsaure Salz der Base III ausgefällt. Je nach Konzentration der Base I wird das Produkt schmierig oder trocken. Es wird sofort abfiltriert und mit absolutem Äther dreimal gewaschen zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure. Dann wird es mit absolutem Essigester versetzt und am Rückfluss gekocht. Tropfenweise wird absoluter Alkohol hinzugegeben, bis sich gerade alles löst. Nach dem Erkalten krystallisiert das Hydrochlorid der Base III aus (10 g = 5 % der Theorie), das noch mehrmals umkrystallisiert werden muss zur völligen Entfernung von Base II. Aus dem Filtrat und der Mutterlauge kann

das Gemisch wieder frei gemacht werden. Zusammen mit andern Rückständen ist es dann noch möglich, eine geringe Menge der einzelnen Basen rein zu erhalten.

Ausbeute: Von 200 cm^3 angewendetem Piperitonoxyd erhält man 157,6 g Rohbasen = 66,8 % der Theorie Von diesen sind durch Destillation im Hochvakuum und durch Trennung über die Salze der Basen zu erhalten:

Base I ca. 44%
Base II ca. 35%
Base III ca. 5%

Base I.

1-Methyl-2-dimethylamino-4-isopropyl-1,2-cyclohexen-3-on.

Base I wird in ganz reinem Zustande erhalten, wenn sie aus dem krystallisierten Perchlorat durch Natronlauge frei gemacht und dann im Vakuum destilliert wird. Im Gegensatz zum Basengemisch, das sich beim Destillieren zersetzt, sind die reinen Basen ohne weiteres destillierbar.

Sdp. bei 11 mm 110—111°.

Der Körper ist ein leicht bewegliches, vollständig farbloses Öl, das stark nach Pfefferminze und ein wenig nach Dimethylamin riecht. Es reagiert stark basisch und schmeckt bitter mit einem brennenden Nachgeschmack. $d_4^{20} = 0{,}9427$. Lässt man den Körper an der Luft stehen, so färbt er sich bald gelblich, doch ist er in diesem Zustande noch lange haltbar.

5,192 mg Subst. gaben 13,985 mg CO_2 und 4,93 mg H_2O
3,478 mg Subst. gaben 0,218 cm^3 N_2 (18°, 741 mm)

$C_{12}H_{21}ON$	Ber.	C 73,78	H 10,84 N 7,13%
	Gef.	„ 73,46	„ 10,62 „ 7,20%

Einer Formel mit einer Molekel Wasser mehr würden folgende Werte entsprechen:

$C_{12}H_{23}O_2N$ Ber. C 67,57 H 10,88 N 6,57%

Die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs" nach *Zerewitinoff* ergab kein Methan.

Polarisation in Substanz:

$d_D^{20} = 0{,}9427$ $\alpha_D^{20} = -5{,}32°$ $[\alpha]_D^{20} = -5{,}63°$ (1 dm-Rohr)

Derivate der Base I.

Perchlorat.

Dieser Körper ist für die Reindarstellung der Base von grösster Wichtigkeit. Dank seiner leichten Bildung und seiner guten Krystallisationsfähigkeit wird eine gute Trennung von den übrigen Basen möglich.

Darstellung: Die mit Eis gekühlte Base wird mit 60-proz. Perchlorsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Die Krystallisation beginnt bald, und nach dem Stehen-

lassen im Eisschrank wird abgenutscht. Der Körper wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester rein erhalten. Er krystallisiert in Prismen. Smp. = 140—141°.

4,838 mg Subst. gaben 8,69 mg CO_2 und 3,24 mg H_2O
6,919 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (18,5°, 745 mm)
5,222 mg Subst. gaben 2,58 mg AgCl

$C_{12}H_{22}O_5NCl$ Ber. C 48,71 H 7,50 N 4,74 Cl 11,99%
Gef. „ 48,99 „ 7,49 „ 4,76 „ 12,22%

Polarisation in Wasser:

$p = 2{,}5\%$ $d_D^{20} = 1{,}0074$ $\alpha_D^{20} = -0{,}16°$ $[\alpha]_D^{20} = -6{,}35°$

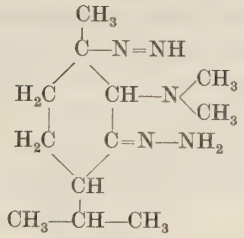
Pikrat.

Base I wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das gelbe Pikrat krystallisiert sofort aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. 144°—145°.

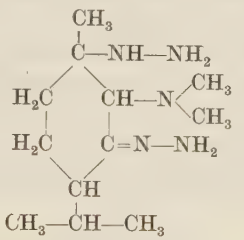
4,110 mg Subst. gaben 0,427 cm³ N_2 (19°, 737 mm)

$C_{18}H_{24}O_8N_4$ Ber. N 13,21 Gef. N 13,02%

Di-hydrazinderivat.



Formel 1



Formel 2

8 g Base I werden mit 16 g Hydrazinhydrat (50-proz. wässerige Lösung) und soviel Alkohol versetzt, dass gerade alles gelöst ist. Das Ganze wird im Bombenrohr über Nacht auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein dickes, gelbes Öl zurück, aus dem sich nach längerer Zeit das Produkt in Krystallen ausscheidet. Es lässt sich leicht aus Petroläther umkrystallisieren, doch ist es selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren noch schwach gelblich gefärbt. Mit grosser Sorgfalt lässt es sich aus Alkohol durch Wasser ausfällen. Der reine Körper ist farblos und hält sich längere Zeit an der Luft. Smp. 68°.

4,429 mg Subst. gaben 9,805 mg CO_2 und 4,15 mg H_2O
1,362; 2,736; 1,600 mg Subst. gaben 0,362; 0,760; 0,457 cm³ N_2 (20°, 725 mm; 24°, 737 mm; 23°, 741 mm)

Formel 1: $C_{12}H_{25}N_5$ Ber. C 60,19 H 10,53 N 29,28%
Formel 2: $C_{12}H_{27}N_5$ Ber. C 59,69 H 11,28 N 29,04%
Gef. „ 60,37 „ 10,48 „ 29,54; 30,96; 32,11%

Ein einfaches Hydrazon würde folgende Zahlen ergeben:

$C_{12}H_{23}N_3$ Ber. C 68,83 H 11,08 N 20,09%

Wenn auch die Analysen nicht vollkommen auf die Formel 2 stimmen, sondern genauer auf die Formel 1, so geht aus ihnen doch klar hervor, dass 2 Molekeln Hydrazin in Reaktion getreten sind.

Semicarbazon.

12 g Semicarbazidhydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit 1 g Base I versetzt. Dabei tritt fast vollständige Lösung ein. Es wird schwach erwärmt mit etwas Alkohol und 2 g Kaliumacetat. Nach dem Stehen über Nacht wird das Semicarbazon mit Ammoniak als schmierige Masse ausgefällt und auf Ton getrocknet. Es lässt sich aus Petroläther und wenig Alkohol umkrystallisieren und bildet weisse funkelnde Krystalle in Form von Nädelchen und Blättchen, Smp. zwischen 206 und 208°.

4,494 mg Subst. gaben 10,20 cm CO_2 und 3,92 mg H_2O
1,210 mg Subst. gaben 0,236 cm^3 N_2 (16°, 760 mm)
$C_{13}H_{24}ON_4$ Ber. C 61,85 H 9,59 N 22,21%
Gef. „ 61,91 „ 9,78 „ 22,43%

Jodmethylat.

2 g Base I werden mit 9 g Methyljodid versetzt und mehrere Monate stehen gelassen. Es scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus. Die Reindarstellung bereitete zuerst einige Mühe, da das Jodmethylat beim Abnutschen sofort schmierig und braun wurde. Auch sofortiges Behandeln mit absolutem Äther verhinderte die Zersetzung nicht. Es gelang aber, den Körper nach folgender Methode rein zu erhalten: die gesamte Reaktionsmasse inklusive überschüssiges Methyljodid und Base I wird in absolutem Alkohol gelöst, dann wird sorgfältig mit absolutem Äther versetzt; beim Ankratzen mit dem Glasstab krystallisiert der Körper in weissen Nädelchen aus. Smp. 115° bis 116°.

4,140 mg Subst. gaben 0,151 cm^3 N_2 (21°, 744 mm)
$C_{13}H_{24}ONJ$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,14%

Die Darstellung folgender Verbindungen wurde ohne Erfolg versucht: mit Hexacyanoeisen(II)-säure und Hexacyanoeisen(III)-säure entstehen weisse, bzw. gelbe schmierige Niederschläge, welche nicht weiter untersucht wurden. Mit Styphninsäure entsteht ein dem Pikrat ähnlicher Körper, der nicht weiter untersucht wurde. Versuche, ein Hydrochlorid, Hydrobromid, Tartrat oder Oxalat herzustellen, misslangen ebenfalls. Auch war es unmöglich, ein Oxim zu erhalten. Ebensowenig gelang die Darstellung einer Acetyl- oder Benzoylverbindung. Es wurde auch versucht, mit Maleinsäure-anhydrid nach Art der Diensynthesen eine Anlagerung zu erzielen, doch gelang dies nicht.

Einwirkung von Bromessigester auf Base I.

1 g Base I werden mit 20 g Bromessigester versetzt, im Reagensglas gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Langsam beginnt ein weisser Körper auszukrystallisieren; nach ungefähr einer Woche versetzt man mit absolutem Äther und filtriert durch eine Glasfilternutsche. Der Rückstand wird zur Entfernung des Bromessigesters gründlich mit absolutem Äther gewaschen, darauf aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Smp. 208—209°.

Das Filtrat wird mit Wasser kräftig durchgeschüttelt und die Lösung zur Entfernung des Bromessigesters sorgfältig mit Äther gewaschen. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade krystallisiert noch ein Teil des Hydrobromides aus. Ausbeute 1,5 g Betainester-hydrobromid oder ca. 20% der Theorie.

Aus der ätherischen Lösung kann aber das Gemisch von Base I und Bromessigester wieder gewonnen werden. Dies wird wieder auf die Seite gestellt, und die Krystallisation des Betainester-hydrobromids beginnt von neuem. Es scheint, dass die Bildung dieses Körpers im Sonnenlichte besser vor sich geht als im Dunkeln. Löslichkeit: in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich; sehr schwer löslich in Essigester und Äther. Reaktion gegen Kongo und Lackmus neutral.

4,258 mg Subst. gaben 8,06 mg CO_2 und 3,06 mg H_2O
7,151 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N_2 (20°, 738 mm)
$C_{16}H_{28}O_3NBr$ Ber. C 51,68 H 8,01 N 3,97%
Gef. „ 51,63 „ 8,04 „ 3,84%

Anfänglich gelang es uns nicht, das oben beschriebene Salz zu erhalten. Wir variierten die Versuchsbedingungen und arbeiteten sowohl in der Kälte als auch in der Wärme sowie bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck. Bei Anwendung von Temperaturen von 120° bis 150° im Rohr erzielten wir eine Umsetzung. In sehr geringen Ausbeuten entstand das gewöhnliche acyclische Betain-hydrobromid:

$$(CH_3)_3—\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{N}}—CH_2\cdot COOH$$

Der gefundene Schmelzpunkt von 215—217° stimmt mit dem des Betain-hydrobromids überein (217—218°); keine Erniedrigung des Mischschmelzpunktes.

4,577 mg Subst. gaben 0,285 cm³ N_2 (21°, 746 mm)
$C_5H_{12}O_2NBr$ Ber. N 7,07 Gef. N 7,26%

Neben diesem Betain-hydrobromid entstand noch ein zweiter, stark saurer Körper vom Smp. 310°, er wurde nicht näher untersucht.

Ausser der Einwirkung von Bromessigester auf Base I wurde auch einmal ein Versuch mit Chloressigester angesetzt. Es gab jedoch keine Reaktion.

Ein Versuch mit Jodessigester gab neutral reagierende Krystalle vom Smp. 124-126°. Das Produkt wurde aber nicht weiter untersucht.

Versuche zur Darstellung des freien Betains I.

1 g des Ester-hydrobromids wurde in Wasser mit einem Überschuss an frisch gefälltem Silberhydroxyd einige Minuten geschüttelt, bis in einer Probe kein Halogenion mehr nachgewiesen werden konnte. Dabei fand jedoch eine sehr starke Zersetzung statt. Wir versuchten deshalb die Umsetzung mit Thalliumcarbonat. 1 g Ester-hydrobromid wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuss von in Wasser gelöstem Thalliumcarbonat versetzt; das Thalliumbromid fiel sofort aus und wurde abfiltriert. Da in der Lösung kein Halogenion mehr nachgewiesen werden konnte, wurden die in der Lösung noch befindlichen Thalliumionen mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Thalliumsulfides wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die Lösung wurde mit Tierkohle geschüttelt, abfiltriert und war nun ganz farblos.

Beim Eindampfen krystallisierte jedoch wieder Thalliumcarbonat aus; es wurde keine Spur eines Betains gefunden.

Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid auf Base I. 1-Methyl-2-dimethylamino-3-äthyl-4-isopropyl-1,2-cyclohexen-3-ol.

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesium-bromid aus 2 g Magnesium und 6 g Äthylbromid werden 3 g Base I in 10 cm^3 absolutem Äther langsam bei 0° hinzugetropft. Dabei zeigen sich gelbe Schlieren. Sobald alles Äthylbromid hinzugefügt ist, wird ¾ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nachher lässt man 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und giesst auf eine Mischung von Eis und Ammoniumchlorid. Jetzt wird die Base ausgeäthert unter nachträglichem Zusatz von Natronlauge. Die Ätherlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute 3 g.

Die neue Base (IV) ist eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit; in ganz reinem Zustande ist sie farblos. Ähnlich wie die Ausgangsbase besitzt auch sie einen pfefferminzartigen, basischen Geruch. Sdp. 124—127° bei 10 mm.

5,967 mg Subst. gaben 16,305 mg CO_2 und 6,34 mg H_2O
4,115 mg Subst. gaben 0,222 cm^3 N_2 (20°, 724 mm)
0,1974 mg Subst. gaben 24,2 cm^3 CH_4 (19°, 737 mm) nach *Zerewitinoff*

$C_{14}H_{27}ON$ (Mol.-Gew. = 225,22) Ber. C 74,60 H 12,08 N 6,22% 1 akt. H 19,63 cm^3 CH_4
Gef. „ 74,52 „ 11,90 „ 6,32% „ „ 21,37 cm^3 CH_4

Derivate der Äthoxyl-Base IV.

Perchlorat.

Die Base wird vorsichtig mit 60-proz. Perchlorsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiert das Salz in feinen, silberglänzenden Nadeln aus. In Alkohol ist es leicht, in Essigester schwer löslich. Es lässt sich aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol umkrystallisieren, unter Umständen ist es mit Äther daraus fällbar. Smp. 186—187°.

4,118 mg Subst. gaben 7,44 mg CO_2 und 3,105 mg H_2O
4,120 mg Subst. gaben 0,164 cm^3 N_2 (24°, 741 mm)
$C_{14}H_{28}O_5NCl$ Ber. C 51,58 H 8,66 N 4,30%
Gef. „ 51,60 „ 8,44 „ 4,43%

Hydrobromid.

Die Base wird mit Bromwasserstoffsäure von ca. 40% versetzt bis zur deutlich sauren Reaktion, darauf fällt das Hydrobromid in glänzenden Krystallen aus. Es lässt sich aus Essigester umkrystallisieren, Smp. 133 –134°, ziemlich schwer löslich in Wasser.

3,919 mg Subst. gaben 7,86 mg CO_2 und 3,165 mg H_2O
4,395 mg Subst. gaben 0,177 cm^3 N_2 (15°, 743 mm)
$C_{14}H_{28}ONBr$ Ber. C 54,88 H 9,22 N 4,58%
Gef. „ 54,70 „ 9,03 „ 4,66%

Das Hydrochlorid ist sehr zerfliesslich, es wurde nicht weiter untersucht. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Betainester-hydrobromid.

1 g Base wird mit 3 g Bromessigester vermischt; schon nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation. Das Hydrobromid wird abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen. Aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert, zeigt es einen Schmelzpunkt von 204° bis 205°. Es besteht aus sehr feinen farblosen Nädelchen, reagiert gegen Lackmus neutral, löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nur wenig in heissem Essigester und gar nicht in Äther.

3,038 mg Subst. gaben 6,11 mg CO_2 und 2,355 mg H_2O
6,400 mg Subst. gaben 0,183 cm³ N_2 (18°, 737 mm)
$C_{18}H_{34}O_3NBr$ Ber. C 55,18 H 8,75 N 3,57%
Gef. „ 54,88 „ 8,67 „ 3,34%

Hydrierung der Base I.

5 g Base aus dem reinen Perchlorat werden mit 15 g Nickelkatalysator (*Rupe*-Katalysator) in einer Lösung von 100 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser hydriert. Nach 7 Stunden sind 450 cm³ Wasserstoff aufgenommen (berechnet 574 cm³ H_2). Die Lösung mit der zum Teil hydrierten Base wird vom Nickel abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und die wässerige Lösung ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers beginnt ein Teil der Base auszukrystallisieren.

Da die Hydrierung in der Kälte nur sehr langsam vor sich geht und nur zum Teil verläuft, wiederholten wir die Versuche unter Erwärmen auf ca. 60°. 10 g Base wurden mit 30 g Katalysator während 11 Stunden in 100 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser hydriert. Aufgenommene Menge H_2 = 1130 cm³ (ber. 1137 cm³ H_2). Ein weiterer Versuch wurde mit der Halbmikro-Apparatur ausgeführt. 0,1316 g Base I wurden mit *Raney*-Katalysator und 0,15 cm³ 1-proz. Natronlauge hydriert. Nach 9 Stunden waren 23,48 cm³ H_2 aufgenommen worden (berechnet 14,74 bzw. 29,48 cm³ H_2)[1]). In der Folge wurde Base I unter Druck hydriert: 10 g Base gelöst in 150 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser wurden mit 30 g Katalysator unter einem Druck von 100 Atm. bei 90° über Nacht hydriert. Die Aufarbeitung der Hydrierungsbase geschah wie oben beschrieben.

Aus dem Gemisch der verschiedenen Basen krystallisiert bald ein Körper (Base V) aus, der sich leicht abnutschen lässt. Aus Essigester umkrystallisiert, bildet er weisse, glänzende Nadeln vom Smp. 139—140°.

2,483 mg Subst. gaben 6,65 mg CO_2 und 2,64 mg H_2O
3,514 mg Subst. gaben 0,224 cm³ N_2 (20°, 737 mm)
0,1367 mg Subst. gaben 17,8 cm³ CH_4 (18°, 735 mm) nach *Zerewitinoff*
$C_{12}H_{23}ON$ Ber. C 73,03 H 11,75 N 7,10% 1 akt. H 15,47 cm³ CH_4
Gef. „ 73,04 „ 11,95 „ 7,20% „ „ 15,75 „ „

[1]) In der Diss. *Refardt* (Basel 1942) sind die ausführlichen Tabellen sowie die Hydrierungskurven mitgeteilt.

Aus dem zurückbleibenden Filtrat wurde mit Perchlorsäure unveränderte Base I als Perchlorat ausgefällt. Aus dem Filtrat wurde die freie Base mit Alkali gewonnen, ausgeäthert und in vermindertem Druck destilliert. Beim Stehen krystallisiert daraus noch ein Teil der hydrierten Base, welche abgenutscht werden kann. Aus dem letzten Filtrate konnte durch Destillation ein zweites Hydrierungsprodukt (Base VI) erhalten werden. Base VI destilliert bei 120° und 11 mm Druck als hellgelbes, beinahe farbloses Öl von schwachem Geruch nach Pfefferminze.

4,389 mg Subst. gaben 11,635 mg CO_2 und 4,865 mg H_2O
6,502 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N_2 (18°, 729 mm)
0,2187 mg Subst. gaben 27,1 cm³ CH_4 (19°, 731 mm) nach *Zerewitinoff*
$C_{12}H_{25}ON$ Ber. C 72,28 H 12,65 N 7,03% 1 akt. H 24,6 cm³ CH_4
Gef. „ 72,30 „ 12,50 „ 6,92% „ „ 23,7 „ „

Dieser Körper gibt ein Pikrat vom Smp. 151—153°, das sich aus Alkohol umkrystallisieren lässt.

3,298 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N_2 (21°, 725 mm)
$C_{18}H_{28}O_8N_4$ Ber. N 13,08 Gef. N 12,83%

Base II.

1-Methyl-2-dimethylamino-4-isopropyl-6,1-cyclohexen-3-on.

Der Körper wird wie oben beschrieben aus Piperitonoxyd dargestellt. Er wird in ganz reinem Zustand erhalten, wenn er aus dem reinen, krystallisierten Hydrobromid freigemacht und destilliert wird. Sdp. 132—133° bei 12 mm. Die Verbindung ist ein leicht bewegliches, in ganz reinem Zustande völlig farbloses Öl. Sie riecht pfefferminz- und dimethylaminartig und schmeckt bitter mit einem an Fischtran erinnernden Geschmack. Sie reagiert stark basisch und ätzt empfindliche Stellen der Haut. $d_4^{20} = 0{,}9705$. Der Körper ist nur unter Licht- und Luftabschluss farblos zu erhalten, sonst färbt er sich sofort gelblich. Als gelbes Öl ist er aber lange haltbar und zersetzt sich nicht weiter.

4,669 mg Subst. gaben 12,57 mg CO_2 und 4,48 mg H_2O
5,783 mg Subst. gaben 0,374 cm³ N_2 (19°, 750 mm)
0,1573 g Subst. gaben 17,9 cm³ CH_4 (20°, 740 mm) nach *Zerewitinoff*
$C_{12}H_{21}ON$ Ber. C 73,78 H 10,84 N 7,18% 1 akt. H 17,9 cm³ CH_4
Gef. „ 73,43 „ 10,73 „ 7,46% „ „ 15,8 „ „

Polarisation in Substanz:

$d_4^{20} = 0{,}9705$ $\alpha_D^{20} = +0{,}63°$ $[\alpha]_D^{20} = +0{,}65°$ (1 dm-Rohr)

Hydrobromid. Die Base wird mit konz. wässeriger Bromwasserstoffsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Nach einiger Zeit fällt das Salz als krystallinischer Niederschlag aus, nach mehrmaligem Reinigen schmilzt es bei 219—220°. Farblose, prismatische Krystalle, löslich in Alkohol.

3,499 mg Subst. gaben 6,695 mg CO_2 und 2,535 mg H_2O
4,000 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N_2 (16°, 743 mm)
$C_{12}H_{22}ONBr$ Ber. C 52,16 H 8,03 N 5,07%
Gef. „ 52,19 „ 8,11 „ 4,97%

Hydrochlorid. Base II wird in absolutem Äther gelöst und mit Eis gut gekühlt, dann wird vorsichtig unter Rühren salzsaurer Äther hinzugegossen. Dabei fällt das Hydrochlorid sofort aus, und die Lösung erwärmt sich unter Umständen so stark, dass der Äther zum Sieden kommt. Man lässt dann abkühlen und versetzt von neuem mit salzsaurem Äther, bis kein Hydrochlorid mehr ausfällt. Nun wird die Ätherlösung abgegossen und das Salz mehrmals mit absolutem Äther gewaschen, so dass der grösste Teil der freien Salzsäure entfernt wird. Dann wird mit trockenem Essigester versetzt und am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man fügt vorsichtig absoluten Alkohol hinzu, bis alles gelöst ist, und lässt dann erkalten. Beim Stehenlassen im Eisschrank krystallisiert das Produkt in feinen Prismen aus. Smp. 208—209°. Solange noch Spuren von Salzsäure vorhanden sind, ist das Salz stark hygroskopisch; ist es ganz rein, durch Waschen mit Äther, so zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr.

Die Darstellung des Hydrochlorides gelingt auch durch Eindunstenlassen einer kongosauren Lösung von Base II in wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade. Zum vollständigen Trocknen wird das Produkt im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Dabei bleibt es unverändert.

Das Hydrochlorid enthält ½ Mol Krystallwasser.

3,384 mg Subst. gaben 7,415 mg CO_2 und 2,935 mg H_2O
3,878 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N_2 (18°, 738 mm)
0,2977; 0,2433 g Subst. gaben 1,770; 1,457 g AgCl

$C_{12}H_{22}ONCl + ½H_2O$ Ber. C 59,84 H 9,63 N 5,82 Cl 14,73%
Gef. „ 59,76 „ 9,70 „ 5,81 „ 14,71; 14,81%

Pikrat. Die Base II wird mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, das Produkt krystallisiert in feinen gelben Prismen. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 181—182°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

4,636 mg Subst. gaben 8,615 mg CO_2 und 2,305 H_2O
4,105 mg Subst. gaben 0,476 cm³ N_2 (18°, 737 mm)

$C_{18}H_{24}O_8N_4$ Ber. C 50,92 H 5,70 N 13,21%
Gef. „ 50,68 „ 5,56 „ 13,20%

Jodmethylat. 2 g Base II werden mit einem Überschuss von 8 g Methyljodid versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Es scheidet sich ein dickes Öl ab, das nach 4 Tagen krystallisiert. Der Krystallbrei wird mit Äther angerieben und gewaschen. Dann wird das Produkt in wenig Alkohol gelöst und mit Äther sorgfältig ausgefällt. Das so gereinigte Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 217°.

4,639 mg Subst. gaben 7,915 mg CO_2 und 2,99 mg H_2O
7,393 mg Subst. gaben 0,262 cm³ N_2 (20°, 739 mm)

$C_{13}H_{24}ONJ$ Ber. C 46,27 H 7,18 N 4,12%
Gef. „ 46,53 „ 7,21 „ 4,01%

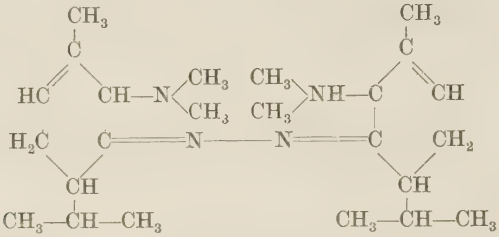
Hydrazon.

4 g Base II werden mit 4 g Hydrazinhydrat (100-proz.) und mit so viel Alkohol versetzt, dass sich gerade alles löst. Das Ganze wird im Rohr im Wasserbad über Nacht erwärmt. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein zähes Öl zurück, aus dem sich nach einiger Zeit farblose, prismatische Krystalle ausscheiden. Aus Benzin umkrystallisiert, zeigen sie einen Schmelzpunkt von 39—41°. Die Analyse stimmt auf ein normales Hydrazon.

1,320 mg Subst. gaben 0,241 cm³ N_2 (21°, 726 mm)

$C_{12}H_{23}N_3$ Ber. N 20,09 Gef. N 20,25%

Da selbst bei längerem Stehen nicht alles Öl erstarrte, war anzunehmen, dass zwei Körper entstanden sind. Der feste Körper ist teilweise im öligen gelöst, so dass dieser nicht vollständig rein ist. Er ist ein gelbes, klares Öl, das bei Zimmertemperatur sehr zähe und dickflüssig ist, bei ca. 50° ist es viel beweglicher. Die Analyse entspricht der folgenden Formel:



1,735; 1,505 mg Subst. gaben 0,236; 0,159 cm³ N_2 (27°, 745 mm; 24°, 742 mm)
$C_{24}H_{42}N_4$ Ber. N 14,51 Gef. N 15,01; 14,92%

Semicarbazon.

Das Semicarbazon wurde auf die übliche Weise dargestellt mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Soda versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisierte das Semicarbazon aus. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 204—205°.

4,240 mg Subst. gaben 9,59 mg CO_2 und 3,59 mg H_2O
2,069 mg Subst. gaben 0,412 cm³ N_2 (18°, 736 mm)
$C_{13}H_{24}ON_4$ Ber. C 61,85 H 9,59 N 22,21%
Gef. „ 61,88 „ 9,50 „ 22,27%

Oxim.

1 g Base II in wenig Alkohol, 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5 g Natriumacetat werden in wenig Wasser gelöst und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Darauf wird mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Oxim als Öl zurück, das bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es in wenig Alkohol gelöst und in der Wärme so viel Wasser hinzugegeben bis sich trübe Schlieren bilden. Dann lässt man erkalten. Das Oxim krystallisiert in farblosen, schönen Prismen aus, die zu Büscheln vereinigt sind, Smp. 93—95°. Es krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser.

3,446 mg Subst. gaben 7,99 mg CO_2 und 3,175 mg H_2O
3,606 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (23°, 725 mm)
0,0835 g Subst. gaben 0,0072 g H_2O im Exsikkator über P_2O_5 bei 130°
$C_{12}H_{23}ON_2 + 1\,H_2O$ Ber. C 63,10 H 10,60 N 12,28 H_2O 7,90%
Gef. „ 63,24 „ 10,31 „ 12,37 „ 8,62%

Das Oxim wird über Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade im Vakuum erhitzt, nach einer Stunde hat es ungefähr $^2/_3$ seines Krystallwassers abgegeben. Auch bei längerem Erhitzen verliert der Körper nicht mehr Wasser. Erhitzt man dagegen auf 130°, so gibt das Oxim die letzten Reste von Krystallwasser auch noch ab. Es bildet dann eine zähflüssige, braune Masse. Löst man den so erhaltenen Körper in Alkohol und fällt mit Wasser aus, so krystallisiert das ursprüngliche Oxim vom Smp. 93—95° wieder aus.

Versuche, eine Acetyl- oder Benzoylverbindung herzustellen gelangen nicht, ebensowenig die Darstellung eines Methyläthers. Bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen scheint die Base stets als Enol zu reagieren, wenigstens war die Bildung eines tertiären Alkohols nicht möglich. Wir erhielten immer die Ausgangsbase zurück.

Einwirkung von Bromessigester auf Base II.

5 g Base werden mit 20 g Bromessigester versetzt, gut durchgeschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation; der Krystallbrei wird mit absolutem Äther versetzt und durch eine Glasfilternutsche filtriert. Die Krystalle werden zur Entfernung des Bromessigesters noch gründlich mit absolutem Äther gewaschen, dann aus Essigester umkrystallisiert, dem ein Tropfen Alkohol zugesetzt wurde. Smp. 210—211°.

Das Filtrat wird mit Wasser durchgeschüttelt. Dann wird die wässerige Schicht auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Hydrobromid als fester Lack zurückbleibt.

Ausbeute: Aus 5 g Base II erhielten wir 6,7 g Hydrobromid des Betain-äthyl-esters, das sind ca. 75% der Theorie. Aus der ätherischen Lösung kann das Gemisch von Base II und Bromessigester wieder gewonnen werden durch Abdestillieren des Äthers. Aus diesem Gemisch krystallisiert nach einiger Zeit ein Teil des Betainesterhydrobromids aus, das mit der Hauptmenge vereinigt wird.

Das Hydrobromid des Betain-äthylesters der Base II bildet feine, weisse Nadeln. Unter Umständen misslingt die Krystallisation und das Produkt bildet dann einen harten, glasartigen, farblosen Lack. Zum Unterschiede von den Krystallen ist dieser Lack hygroskopisch. Das Betainester-hydrobromid löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Essigester und gar nicht in Äther. Gegen Lackmus verhält es sich neutral. Smp. 210—211°.

3,379 mg Subst. gaben 6,39 mg CO_2 und 2,46 mg H_2O
5,949 mg Subst. gaben 0,197 cm³ N_2 (19°, 737 mm)
$C_{16}H_{28}O_3NBr$ Ber. C 51,68 H 8,01 N 3,97%
Gef. „ 51,57 „ 8,15 „ 3,75%

Betain.

1 g Hydrobromid des Betain-äthyl-esters wird in Wasser gelöst und mit einer Aufschlämmung von frisch gefälltem Silberhydroxyd versetzt. Das Ganze wird 5—10 Minuten kräftig geschüttelt. Sobald kein Halogenion mehr nachgewiesen werden kann, wird vom Rückstand abfiltriert; die Lösung kann dann auf dem Wasserbade eingedampft werden. Nach einiger Zeit filtriert man vom ausgeschiedenen Silberbromid ab und dampft von neuem ein; dabei bleibt ein Krystallbrei zurück. Unter Umständen bildet der Rückstand auch einen zähen Lack; in beiden Fällen kann der Körper aus Essigester umkrystallisiert werden. Das Betain bildet ein feines, weisses Krystallmehl; es ist sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol löslich, in Essigester und in Äther ist es schwerer löslich. Gegen Lackmus reagiert es neutral. Smp. 239—241°.

0,0430 g Subst. gaben 0,1042 g CO_2 und 0,0342 g H_2O
5,215 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N_2 (23°, 744 mm)
$C_{14}H_{23}O_3N$ Ber. C 66,35 H 9,16 N 5,53%
Gef. „ 66,09 „ 8,90 „ 5,25%

Hydrierung der Base II.

Da die Hydrierung der Base II bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur sehr langsam vor sich geht, wurde nach den ersten Versuchen mit der Hydrierung unter Druck begonnen.

5 g Base werden in 100 cm^3 Alkohol und 50 cm^3 Wasser gelöst und mit 15 g Nickelkatalysator versetzt. Die Hydrierung unter 100 Atm. und bei 95° dauert 21 Stunden. Darauf wird die Lösung vom Nickel abfiltriert und der Alkohol abdestilliert; die hydrierte Base wird aus dem wässerigen Teil ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert nach einiger Zeit die neue Base aus. Diese feste Base bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, seidenglänzende, weisse Nadeln. Smp. 81—83°. Sie ist in Alkohol, Essigester und Äther gut löslich, in heissem Wasser schwer, in kaltem gar nicht löslich.

0,0295 g Subst. gaben 0,0788 g CO_2 und 0,0309 g H_2O
2,982 mg Subst. gaben 0,192 cm^3 N_2 (20°, 737 mm)
0,2050 g Subst. gaben 26,0 cm^3 CH_4 (19°, 727 mm) nach *Zerewitinoff*

$C_{12}H_{23}ON$	Ber. C 73,03	H 11,75	N 7,10%	1 akt. H 23,43 cm^3 CH_4
	Gef. „ 72,85	„ 11,72	„ 7,27%	„ „ 23,25 „ „

Selbst bei längerem Stehen wird nur ein Teil der Base fest, weil noch eine zweite, flüssige Base bei der Hydrierung entstanden ist, die durch Destillation abgetrennt werden kann. Sie ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit mit ähnlichem Geruch wie die nicht hydrierte Base. Sdp. 125—128° bei 12,5 mm.

0,0410 g Subst. gaben 0,1126 g CO_2 und 0,0435 g H_2O
0,2666 g Subst. gaben 32,0 g CH_4 (21°, 739 mm) nach *Zerewitinoff*

$C_{12}H_{23}ON$	Ber. C 73,03	H 11,75%	1 akt. H 30,16 cm^3 CH_4
	Gef. „ 73,39	„ 11,61%	„ „ 28,07 „ „

Auf der Halbmikroapparatur wurden einige Hydrierungen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck aber mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Da die Verwendung von *Raney*-Nickel-Katalysator für diese Apparatur einfacher war, wurde dieser benützt, trotzdem nachher bei den Makro-Hydrierungen ein *Rupe*-Katalysator verwendet wurde. Im Laufe der Untersuchungen zeigte es sich, dass Nickel-Katalysator bedeutend besser wirkt als Platin-Katalysator. Auch ein Zusatz von Natronlauge bewirkte eine deutliche Verbesserung. Die folgenden Angaben zeigen deutlich den Unterschied der verschiedenen Hydrierungsarten[1]).

Hydrierung mit PtO_2:
0,1206 g Base, 0,0157 g PtO_2, Alkohol und Wasser
Ber. 0,1206 g Base brauchen 13,8 cm^3 H_2 (ber. auf 1 H_2)
Gef. 0,1206 g „ „ 13,4 cm^3 H_2 in 8 Stunden

[1]) In der Diss. *Refardt* (Basel 1942) sind die ausführlichen Tabellen sowie die Hydrierungskurven mitgeteilt.

Hydrierung mit *Raney*-Nickel:

0,1672 g Base, etwas Katalysator, Alkohol und Wasser
Ber. 0,1672 g Base brauchen 19,2 cm³ H_2 (ber. auf 1 H_2)
Ber. 0,1672 g Base brauchen 38,4 cm³ H_2 (ber. auf 2 H_2)
Gef. 0,1672 g „ „ 27,1 cm³ H_2 in 20 Stunden

Hydrierung mit *Raney*-Nickel und Natronlauge:

0,1376 g Base, 0,15 cm³ NaOH 1-proz., etwas Katalysator, Alkohol u. Wasser
Ber. 0,1376 g Base brauchen 15,4 cm³ H_2 (ber. auf 1 H_2)
Ber. 0,1376 g Base brauchen 30,8 cm³ H_2 (ber. auf 2 H_2)
Gef. 0,1376 g „ „ 32,4 cm³ H_2 in 3½ Stunden

In der Folge wurden diese drei verschiedenen Hydrierungsarten mit grösseren Ansätzen und unter Druck versucht. Es zeigte sich aber, dass bei allen Variationen immer die gleichen Hydrierungsprodukte entstehen, welche weiter oben beschrieben sind. Eine vollständige Hydrierung, wie sie die letzte Angabe zeigt, gelang uns bei grösseren Mengen nie.

Hydrochlorid.

Die hydrierte Base II wird mit wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei entsteht eine weisse Kruste, das Produkt lässt sich aus Essigester mit wenig Alkohol umkrystallisieren. Es bildet weisse, seidenglänzende Nädelchen vom Smp. 199—200°, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das gleiche Produkt erhält man auch, indem man die ätherische Lösung mit salzsaurem Äther versetzt, das Hydrochlorid fällt sofort aus und kann umkrystallisiert werden.

Zur Darstellung des Hydrochlorids ist es gleichgültig, ob das feste oder das flüssige Hydrierungsprodukt verwendet wird. Die entstehenden Salze unterscheiden sich weder durch das Aussehen noch durch den Schmelzpunkt.

4,295 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N_2 (26°, 742 mm)
$C_{12}H_{24}ONCl$ Ber. N 6,00 Gef. N 5,89%

Base III.

Die Reindarstellung der Base aus dem Basengemisch geschieht auf dem oben beschriebenen Wege über das Hydrochlorid. In ganz reinem Zustande ist auch diese Base ein farbloses, leichtbewegliches Öl. Sie riecht pfefferminzartig mit einem basischen Nebengeruch; sie schmeckt bitter, gegen Lackmus reagiert sie stark basisch, ihr spez. Gewicht: $d_4^{20} = 0{,}9705$. Auch diese Base färbt sich an der Luft sofort gelblich; sie ist nur unter Licht- und Luftabschluss rein zu erhalten. Als gelbes Öl ist sie aber auch im offenen Gefäss längere Zeit haltbar.

4,051 mg Subst. gaben 10,94 mg CO_2 und 3,915 mg H_2O
4,412 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N_2 (13°, 754 mm)
0,1856; 0,2418 g Subst. gaben 20,2; 24,6 cm³ CH_4 (20°, 744 mm; 15°, 725 mm) nach *Zerewitinoff*

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. C 73,78 H 10,84 N 7,18% 1 akt. H 21,30; 27,75 cm³ CH_4
Gef. „ 73,65 „ 10,81 „ 7,16% „ „ 17,93; 27,42 cm³ CH_4

Polarisation in Substanz:

$d_4^{20} = 0{,}9795$ $\alpha_D^{20} = +1{,}48°$ $[\alpha]_D^{20} = +1{,}53°$ (1 dm-Rohr)

Hydrochlorid. Base III wird in Äther gelöst und mit Eis gekühlt, darauf wird mit salzsaurem Äther das Hydrochlorid ausgefällt. Es wird rasch abgenutscht und sofort aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Solange noch freie Salzsäure vorhanden ist, ist das Produkt noch sehr hygroskopisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren kann es

aber ganz rein erhalten werden, es zieht dann keine Feuchtigkeit mehr an und kann ohne weiteres an der Luft aufbewahrt werden. Smp. 202—204°. Der Körper ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet weisse Krystallblättchen. Auch dieses Hydrochlorid krystallisiert mit ½ Mol Wasser.

4,014; 3,828 mg Subst. gaben 8,84; 8,455 mg CO_2 und 3,38; 3,28 mg H_2O
3,090; 4,040 mg Subst. gaben 0,158; 0,207 cm³ N_2 (18°, 743 mm; 15°, 745 mm)

$C_{12}H_{22}ONCl + ½H_2O$	Ber. C 59,84	H 9,63	N 5,82%
	Gef. „ 60,05; 60,24	„ 9,70; 9,58	„ 5,79; 5,95%

Perchlorat. Das Perchlorat der Base III bildet sich viel weniger leicht als das der Base I. Die Base wird bis zur kongosauren Reaktion mit 60-proz. Perchlorsäure versetzt, nach längerem Stehen krystallisiert das Salz aus. Aus Essigester umkrystallisiert, schmilzt es bei 186–188°. Es bildet farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, in der Wärme löslich in Essigester.

2,851 mg Subst. gaben 5,115 mg CO_2 und 1,965 mg H_2O
4,105 mg Subst. gaben 0,177 cm³ N_2 (18°, 738 mm)

$C_{12}H_{22}O_5NCl$	Ber. C 48,71	H 7,50	N 4,74%
	Gef. „ 48,94	„ 7,71	„ 4,91%

Oxim.

1 g Base wird in wenig Alkohol gelöst. 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5 g Natriumacetat werden in wenig Wasser dazugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde wird erkalten gelassen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine dunkelbraune, zähflüssige Masse zurück. Bis jetzt gelang es uns nicht, den Körper in krystallisierter Form zu erhalten.

1,645 mg Subst. gaben 0,195 cm³ N_2 (19°, 741 mm)
$C_{12}H_{22}ON_2$ Ber. N 13,33 Gef. N 13,51%

Semicarbazon.

Die nötige Menge Semicarbazidhydrochlorid und ebensoviel Kaliumacetat werden in Wasser gelöst, dann wird 1 g Base in Alkohol hinzugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Mit Soda wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert ein weisser Körper aus in mikroskopisch feinen, glänzenden Blättchen, Smp. 205–206°. Aus Alkohol umkrystallisierbar. In Benzol leicht löslich, in Alkohol und Essigester heiss löslich, in Wasser schwer löslich.

1,807 mg Subst. gaben 0,359 cm³ N_2 (18°, 736 mm)
$C_{13}H_{24}ON_4$ Ber. N 22,21 Gef. N 22,19%

Hydrazinderivat.

Die Base wird mit 50-proz. Hydrazinhydratlösung versetzt, dazu wird so viel Alkohol hinzugegeben, bis sich alles löst. Über Nacht wird im Rohr im Wasserbade erwärmt und dann ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein dickflüssiges, hellgelbes Öl zurück.

1,870; 2,450 mg Subst. gaben 0,239; 0,316 cm³ N_2 (24°, 741 mm; 23°, 744 mm)
$C_{24}H_{42}N_4$ Ber. N 14,51 Gef. N 14,33; 14,56%

Es wurde noch die Darstellung folgender Verbindungen ohne Erfolg versucht: Acetyl- und Benzoylderivat, Methyläther. Die Einwirkung von Methyljodid auf Base III gab eine schmierige, gallertige Masse, welche nicht weiter untersucht wurde. Bei der Einwirkung metallorganischer Verbindungen scheint sich hier ebenfalls eine Keto-Gruppe zu enolisieren. Wenigstens war es uns auch in diesem Falle nicht möglich, mit Äthylmagnesium-bromid einen tertiären Alkohol darzustellen. Wir erhielten stets die Ausgangsbase zurück.

Einwirkung von Bromessigester auf Base III.

1 g Base wird mit 5 g Bromessigester versetzt und im Reagenzglas gut durchgeschüttelt. Schon nach wenigen Minuten beginnt eine Trübung, nach kurzer Zeit ist alles fest. Der Krystallbrei wird auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen, darauf krystallisiert man aus Alkohol und Essigester um. Das Hydrobromid ist ein feines, weisses Krystallmehl vom Smp. 209—211°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,0397 g Subst. gaben 0,0754 g CO_2 und 0,0288 g H_2O
4,775 mg Subst. gaben 0,171 cm³ N_2 (26°, 742 mm)
$C_{16}H_{28}O_3NBr$ Ber. C 51,68 H 8,01 N 3,97%
Gef. „ 51,80 „ 8,12 „ 3,99%

Betain.

1 g Betainester-hydrobromid wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Thalliumcarbonat in Wasser versetzt; der Überschuss an Thalliumion wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung vom Niederschlag abfiltriert und sorgfältig auf dem Wasserbade eingedampft. Es bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, welche im Exsikkator getrocknet wird und aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert werden kann. In rohem Zustand ist das Produkt sehr hygroskopisch, gereinigt hält es sich jedoch längere Zeit an der Luft. Die farblosen, blättchenartigen Krystalle haben einen Schmelzpunkt von 248°. Sie reagieren gegen Lackmus neutral.

0,0367 g Subst. gaben 0,1117 g CO_2 und 0,0286 g H_2O
$C_{14}H_{23}O_3N$ Ber. C 66,35 H 9,16%
Gef. „ 65,94 „ 8,72%

Hydrierung der Base III.

2 g Base werden in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit 20 cm³ Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Nun wird mit 10 g Nickel-Katalysator unter Druck bei 97° über Nacht hydriert. Die vom Nickel abfiltrierte Lösung wird über eine *Widmer*-Kolonne abdestilliert und die Base in Äther aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthers krystallisiert ein weisser Körper aus, der aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert werden kann. Die feinen silberglänzenden Nädelchen schmelzen bei 124—126°.

0,0278 g Subst. gaben 0,0744 g CO_2 und 0,0286 g H_2O
3,935 mg Subst. gaben 0,253 cm³ N_2 (27°, 742 mm)
$C_{12}H_{23}ON$ Ber. C 73,03 H 11,75 N 7,10%
Gef. „ 72,99 „ 11,51 „ 7,13%

Obschon die Analysen genau auf einen Körper stimmen, der 2 Wasserstoffatome aufgenommen hat, lässt sich aus der Hydrierung der Schluss ziehen, dass mehr Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Base II.

Die Versuchsanordnungen der Hydrierungen auf der Halbmikroapparatur waren die gleichen, wie sie bei Base II beschrieben sind.

Hydrierung mit *Raney*-Nickel:

0,1182 g Base, ca. 1 g Katalysator, Alkohol und Wasser
Ber. 0,1182 g Base brauchen 13,55 cm³ H_2 (ber. auf 1 H_2)
Ber. 0,1182 g Base brauchen 27,11 cm³ H_2 (ber. auf 2 H_2)
Gef. 0,1182 g „ „ 19,10 cm³ H_2

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Curriculum vitae

Am 12. Mai 1912 wurde ich, Martin Felix Refardt, in Basel geboren, als Sohn des Dr. jur. et phil. h. c. Edgar Refardt, Verwalter der Basler Orchester-Gesellschaft, und seiner Gattin Marguerite geb. Koechlin. Heimatberechtigt bin ich in Basel.

Ich besuchte die Primarschule und das Untere Gymnasium in Basel, später die Oberrealschule an der Kantonsschule in Trogen, wo ich im Herbst 1932 das Reifezeugnis erhielt. 1933 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Ich arbeitete zunächst in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und legte das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie im Juli 1936 ab. Anschliessend arbeitete ich an der Anstalt für organische Chemie unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommersemester war ich Vorlesungsassistent für „aliphatische Chemie". Das organische Vorexamen legte ich im Juni 1938 ab. Zu gleicher Zeit begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, welche im Februar 1942 ihren Abschluss fand. Während meiner ganzen Doktorandenzeit war ich Privatassistent von Herrn Prof. Dr. H. Rupe.

Die Teilexamina in Mineralogie (9. III. 1936), Physikalische Chemie (25. III. 1940) und Physik (17. XII. 1941) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. M. Reinhard, Dr. W. Kuhn, Dr. A. Hagenbach.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, R. Flatt, P. Häberlin, A. Hagenbach, Ed. Handschin, W. Kuhn, E. Miescher, A. Ostrowski, M. Reinhard. P. Ruggli, H. Rupe, M. Wehrli, G. Wolff.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. H. Rupe, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen und für das mir stets erwiesene Wohlwollen.